

⑫ 公開特許公報(A) 平3-110829

⑤ Int. Cl.^sH 01 L 21/205
21/331
29/205
29/73

識別記号

庁内整理番号

7739-5F

8225-5F

8225-5F H 01 L 29/72

⑬ 公開 平成3年(1991)5月10日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑭ 発明の名称 化合物半導体薄膜の製造方法

⑮ 特 願 平1-248925

⑯ 出 願 平1(1989)9月25日

⑰ 発 明 者 戸 沢 康 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内⑱ 発 明 者 野 田 隆 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合
研究所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 化合物半導体基板を収容した反応炉内に有機金属原料ガスを供給し、有機金属気相成長法により該基板上に化合物半導体薄膜を成長させる際に、

Ⅲ族原料ガスとしてメチル基を有するアルキル化物を用い、Ⅴ族原料ガスとして水素化物を用い、且つ成長速度が前記水素化物の供給量に依存するⅤ族供給律速成長となる条件で、前記基板上にⅢ族元素としてGa及びAlの少なくとも1種を含み、Ⅴ族元素としてAsを含むp型の化合物半導体薄膜を成長形成することを特徴とする化合物半導体薄膜の製造方法。

- (2) 前記化合物半導体薄膜の成長時の基板温度を450~650℃、Ⅴ族原料とⅢ族原料との供給モル比を0.3~2.5の範囲内で設定することを特徴とする請求項1記載の化合物半導体薄膜の製

造方法。

- (3) 前記成長されるp型の化合物半導体薄膜は、GaAs又はAlGaAsからなり、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項1記載の化合物半導体薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、有機金属気相成長法(MOCVD法)を用いて化合物半導体薄膜を成長する方法に係わり、特に導電型がp型であるGaAs又はGaAlAs層を成長する化合物半導体薄膜の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体をMOCVD法で成長する際、p型のドーパントとしてBe、Zn、Mg、Cd等が使用されている。これらのうち、Beは高濃度のドーピングが可能であるが、極めて強い毒性を有する。Zn、Mg及

びC dは蒸気圧が高く、高温成長でドーピング効率が低下したり、配管壁に付着したドーパント、原料ガスが遅れて取り込まれるメモリー効果があり、急峻なドーパントプロファイルが得られない問題がある。

また、CはⅢ-V族化合物半導体に対するアクセプタになり、良好な電気特性を持つことが知られている。しかし、MOCVD法でCをドーピングするための適当なドーパント材料は報告されていない。従って、高キャリア濃度のp型GaAs, GaAlAsを使う半導体素子をMOCVD法で製造することは極めて困難であった。

一方、新たなドーパント材料を用いることなく、Cをドーピングする方法として、MOCVD法でGaAsを成長する際に、原料ガスとしてトリメチルガリウム(TMG)とアルシン(AsH₃)とを用い、これらのガスを交互に切り替えて供給する方法が提案されている。しかし、この方法では、2種のガスを頻繁に切り

替えるために、ガス供給系に設けられたバルブ等に大きな負担がかかる。さらに、一方のガスの供給を停止してから反応炉内からこれを十分排気した後に、他方のガスを供給する必要があるため、2種のガスの切り替え時間が長くなり、これが薄膜の成長速度を低下させる要因となっている。

(発明が解決しようとする課題)

このように従来、GaAs, GaAlAsのp型不純物としてはCが有効であるが、MOCVD法でCをドーピングするための適当なドーパント材料はないのが現状である。さらに、TMGとAsH₃とを交互に供給してp型のGaAsを成長する方法では、ガスの頻繁な切り替えのために装置にかかる負担が重くなり、成長速度も低下する等の問題があった。このため、高キャリア濃度のp型GaAs, GaAlAsを使う半導体素子をMOCVD法で製造することは極めて困難であった。

本発明は、上記事情を考慮してなされたもの

で、その目的とするところは、装置に掛かる負担の増大や成長速度の低下等を招くことなく、MOCVD法により成長薄膜にCを高濃度に且つ制御性良くドーピングすることができ、高キャリア濃度のp型GaAs, GaAlAsを使う半導体素子の実現に有効な化合物半導体薄膜の製造方法を提供することにある。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明の骨子は、MOCVD法で新たなドーパント材料を加えることなく、原料ガスを適当に選択することにより、高キャリア濃度のp型の化合物半導体薄膜を成長することにある。

即ち本発明は、化合物半導体基板を収容した反応炉内に有機金属原料ガスを供給し、有機金属相成長法により該基板上にp型のGaAs又はAlGaAs等を成長させる化合物半導体薄膜の製造方法において、Ⅲ族原料ガスとしてメチル基を有するアルキル化物を用い、V族原料ガスとして水素化物を用い、且つ水素化物の

供給量に依存するV族供給律速成長により、化合物半導体基板上にⅢ族元素としてのGa及びAlの少なくとも1種を含み、V族元素としてAsを含み、さらにキャリア濃度が $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度のp型化合物半導体薄膜を成長形成するようにした方法である。

(作用)

本発明によれば、TMG(トリメチルガリウム)若しくはTMA(トリメチルアルミニウム)が分解してGa若しくはAlが成長薄膜中に取り込まれる際に、Ga若しくはAlがメチル基であるCH₃、或いはCH_x($x=0 \sim 2$)と結合した状態にある反応生成種の基板表面濃度が高くなり、Cが取り込まれ易くなる。薄膜中に取り込まれたCはアクセプタ準位を形成する。成長中のAsH₃とTMG, TMAとのモル比と成長温度を選択することで、p型GaAs, GaAlAsのキャリア濃度を再現性良く制御できる。該成長工程は、連続的に行われるために、バルブの開閉により発生するバルブ故障は

成長工程を含めても一切増加しない。また、ドーピング用に新たな材料を用いないので、メモリ効果はなく、該成長層以外の成長層に何等影響を与えない。従って、急峻なドーピングプロファイルを実現でき、半導体装置を製造する上で極めて有益である。

また、このような成長工程を使うことによって、従来MOCVD法では困難であった高キャリア濃度のp型GaAs, GaAlAs層を含む半導体素子が製造される。これらの半導体装置では、急峻なキャリア濃度分布が得られ、良好な素子特性が実現される。

なお、本発明がV族供給律速成長によるのは、次の理由による。

従来、TMG, TMA及びAsH₃を原料ガスとしてGaAs, AlGaAs薄膜を成長させる場合、V/Ⅲモル比は20~150, 基板温度は600~800℃程度に設定されていた。この場合の成長は、V族供給量がⅢ族供給量に対して非常に多く、成長薄膜の成長速度は、V族供給

量には影響されず、Ⅲ族供給量にのみ比例する。そして従来、V/Ⅲモル比を20以下に小さくしていくと成長薄膜の表面が荒れてくるため、V/Ⅲモル比を20以下に小さくすることは通常行われていなかった。

しかし、本発明者等の実験によれば、V/Ⅲモル比を小さくすると成長薄膜の表面荒れが発生するが、Cの成長薄膜中への取り込まれ量が大きくなる。さらに、V/Ⅲモル比を2.5以下と十分に小さくすると成長薄膜の表面荒れは逆に少なくなり、しかもCの取り込まれ量が急激に増大することが判明した。そして、V/Ⅲモル比を小さくした場合の成長は、従来と異なり、成長薄膜の成長速度がV族供給量に比例するV族供給律速成長となることが判った。また、基板温度が450~650℃, V/Ⅲモル比が0.3~2.5の範囲では、成長薄膜へのCの取り込みが急激に増加し、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の正孔濃度を制御性良く得ることができる。

(実施例)

以下、本発明の詳細を図示の実施例によって説明する。

第1図は本発明の一実施例方法に使用したMOCVD装置を示す概略構成図である。図中11は反応容器であり、この反応容器11内には回転軸12に支持されたグラファイト製サセプタ13が設置され、このサセプタ13上に単結晶GaAs基板14が載置されている。サセプタ13は高周波コイル15により加熱され、基板14を適当な温度に保持する。

キャリアガスはガスライン18に供給されると共に、マスフローコントローラ41, 42, 43を介して、恒温槽21, 22, 23により所定の温度に保たれた、メチル基を有するアルキル化物のTMG(トリメチルガリウム), TMA(トリメチルアルミニウム), TMI(トリメチルインジウム)を収容しているバブラ31, 32, 33にそれぞれ供給される。バブラ31, 32, 33を通過したキャリアガス

は、ガスライン18を流れるキャリアガスと混合され、反応容器11の上部に設けられたガス導入口16を介して反応容器11内に導入される。そして、反応容器11内のガスは、ガス排気口17を介して排気されるものとなっている。

また、ガスライン18には、水素化物のアルシン(AsH₃)及びシランガス(SiH₄)がマスフローコントローラ44, 45を介してそれぞれ供給されるものとなっている。なお、図中19はガスの供給・停止を切り替えるバルブを示している。

このように構成された装置において、TMG, TMA蒸気とAsH₃ガスが混合されたキャリアガスを反応容器11内に導入すると、基板14上で熱分解が生じ、GaAs, GaAlAs層が成長する。

キャリアガスとしてはH₂を用いて、反応管へのH₂流量5ℓ, 反応管内の圧力70Torrで成長を行った。TMGバブラ21に流すH₂流量を15sccmとして、AsH₃流量を変えてGaAs

基板14上にGaAs層を1 μ m成長した。この場合、[AsH₃]/[TMG]供給モル比Rを小さくして、成長薄膜の成長速度がV族のAsH₃の供給量のみで比例するV族供給律速成長になるようにする。

成長層の電気的特性を測定したところp型を示し、正孔濃度は成長温度(450~650℃)とAsH₃とTMGのモル比R(R=0.3~2.5)に対して、第2図に示したように $1 \times 10^{18} \sim 8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ で連続的に変化した。干渉顕微鏡で表面観察したところ、成長結晶表面は平らな鏡面状態であった。第3図に成長速度の成長温度、AsH₃/TMGモル比(R=1.1, 1.5, 2.1, 2.5)依存性を示す。これにより、成長温度とモル比で成長速度が特定でき、膜厚の制御が可能となる。なお、第2図及び第3図は良好な再現性を示した。

また、TMGと同時にH₂で希釈したTMAを流すことで、同じく鏡面状態を持つp型GaAlAsを成長した。GaAlAsにおい

のAl_{0.07}Ga_{0.93}Asが得られた。従って、半導体素子に用いられるp型のGaAs、GaAlAsとして要求される $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度を達成するには、モル比を0.3~2.5の範囲に設定すればよいことになる。

第5図は成長速度、V/Ⅲモル比に対して、成長薄膜表面状態を表わしたものである。V/Ⅲモル比が0.3~2.5の範囲を大きくずれると成長薄膜の表面荒れが生じることも確認されている。

本発明に基づいた実施例で成長したp型GaAs層の少数キャリアライフタイムを時間分解フォトルミネッセンス強度測定法により測定したところ、p型キャリア濃度 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ に対して600psecの値が得られた。この値は他ドーパント、他成長法で成長した同一キャリア濃度のp型GaAsにおける少数キャリアライフタイム(例えば、H.C. Casey and M.B. Panish, Heterostructure Lasers, p101, Academic

でも成長温度とAsH₃流量を変えることで、 $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の正孔濃度を再現性良く制御できた。

ここで、モル比に対する正孔濃度の変化を調べたところ、第4図に示す結果が得られた。従来の20以上のモル比では、キャリア濃度は $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 程度しか得られていないのに対し、モル比を3以下にすると格段に大きいキャリア濃度が得られた。さらに、成長温度T_sを低くするほど、キャリア濃度はより高くなる。良好な結晶成長が得られる温度450~650℃でモル比に対するキャリア濃度を測定したところ、例えば成長温度T_s=520℃、モル比R=0.75でキャリア濃度 $7 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ が得られ、T_s=650℃、R=1.5若しくはT_s=550℃、R=2.5でキャリア濃度 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ が得られた。また、TMGとTMAを同時に流したところ、例えば基板温度520℃、TMGとTMAの気相中ガス組成比[TMA]/([TMG]+[TMA])=0.2、V/Ⅲモル比~0.8で、正孔濃度 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$

(Press, 1978)に比較して同程度であり、本発明に基づく成長薄膜の結晶品質が優れていることを示している。

本実施例方法を用いて、第6図に示すヘテロバイポーラトランジスタを形成した。なお、図中60は半絶縁性GaAs基板、61はアンドープGaAsバッファ層、62はn⁺-GaAsコレクタ層、63はp⁺-GaAsベース層、64はアンドープGaAsスペーサ層、65はn-Al_{0.3}Ga_{0.7}Asエミッタ層、66はn⁺-GaAs層、67はn⁺-InGaAsオーミックコンタクト層、68はp⁺-Al_xGa_{1-x}As(x=0→0.3)ベース層、69はGaAlAsスペーサ層を示している。

第6図(a)の例において、GaAsベース層63以外のInGaAs、GaAlAs、GaAs層61、62、64、~、67は、AsH₃流量を400sccm、成長温度680℃で成長した。ベースp⁺-GaAs層63は、成長温度を550℃、AsH₃流量を10sccm、TMG

流量を13.05sccm、モル比 $R=1$ で成長した。第6図(b)の例においては、ベースGaAlAs層68を形成する際に、成長温度、AsH₃流量及びTMGバブラへのH₂ガス流量は(a)の場合と同じであり、これに加えてTMAバブラに流すH₂流量を連続的に変化させ、組成傾斜GaAlAs層68を成長した。(a)(b)両方の構造を用いてヘテロバイポーラトランジスタを製造したところ、良好なDC特性が確認された。

第7図は本発明に基づいて成長した別の化合物半導体装置の例である。この構造はpチャネルHEMTを形成するものであり、図中70は半絶縁性GaAs基板、71はアンドープGaAsバッファ層、72はアンドープAl_{0.3}Ga_{0.7}Asスペーサ層、73はp⁺-Al_{0.3}Ga_{0.7}As正孔供給層、74はアンドープGaAs層を示している。第7図の構造のうち、p型GaAlAs正孔供給層73をAsH₃とⅢ族元素の原料TMG及びTMAとの供給モル比を1~2、成長温度を550~620

での範囲内で成長した。その結果、良好な鏡面状の表面が得られ、またトランジスタ特性を測定したところ良好なDC特性が確認された。

かくして本実施例方法によれば、MOCVD法により、p型GaAs又はGaAlAs層を成長するに際して、キャリア濃度が $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の領域で所望のドーピングプロファイルを有するp型層を制御性良く成長することができる。このため、高いキャリア濃度を必要とするp型のGaAs、GaAlAsを含む半導体素子を簡単に製造できる。また、p型層は連続成長で形成され、ガス切り替えのための特殊なバルブ操作を一切含まないので、装置に対して何等負荷がかからない。さらに、p型ドーパントとして新たな原料ガスを用いないので、装置の特に配管系統の不純物汚染がなく、高純度な成長層が実現される利点がある。

さらに次に、高濃度にドーピングされた薄いp型ベース層を有するヘテロバイポーラトランジスタの実施例を説明する。

この実施例では、第8図に示すように(100)方位のGaAs基板80上にアンドープのGaAsバッファ層81、n⁺-GaAsコンタクト層($Si = 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)82、n-GaAsコレクタ層($Si = 7 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)83、p⁺-GaAsベース層(ホール濃度: $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$)84、n-In_{0.1}Al_{0.9}Ga_{0.9}Asエミッタ層($Si = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)85、n-Al_{0.3}Ga_{0.7}Asエミッタ層($Si = 5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)86、n⁺-GaAsコンタクト層($Si = 4 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$)87が、TMG、TMA、TMI、DMZ、AsH₃、SiH₄を原料とするMOCVD法により、順次積層形成されている。p⁺-GaAsベース層84の厚さは800Åであり、このうちコレクタ側600ÅがZnで、エミッタ側200ÅがCでドーピングされている。従来、GaAsベース層のp型不純物はZnのみからなり、そのためZnの拡散によりエミッタがn型からp型に反

転するのを防ぐため、p⁺-GaAsベース層とn-Al_{0.3}Ga_{0.7}Asエミッタ層との間にアンドープGaAs層が設けられていたが、この実施例ではこのスペーサ層に相当する部分をCでドーピングしてある。SIMSによりC原子の深さ方向の分布を測定したところ、n-Al_{0.3}Ga_{0.7}Asエミッタ層86側に僅かに拡散しているが、デバイスDC特性を調べたところ、良好な特性が得られオン電圧も正常であった。このことは、Cが拡散しているにも拘らず、ヘテロ接合とpn接合が設計値にできていることを示している。

この実施例で特徴とするのは、n-AlGaAsエミッタ層86とp⁺-GaAsベース層84の間にInを含む層、即ちInGaAs層或いはAlGaInAs層を新たに加え、またp⁺-GaAsベース層の少なくとも一部にCをp型ドーパントとして使う点にある。Cは両性元素であり、GaAs、AlGaAs中では略100%の活性化率でアクセプタとなる。一方、

InGaAs, InAlGaAsではCはドナーとなり易くなる。従って、Cがドーパントとして高濃度にドーピングされているAlGaAs又はGaAsに、n型のInAlGaAs又はInGaAsが隣接して積層されている構造において、AlGaAs又はGaAs層からCが拡散したとしても、Inを含む層ではn型となることからpn接合の位置がずれることはない。このように、ヘテロバイポーラトランジスタのエミッタ層のベース側の一部をInAlGaAsとするとか、又はGaAsベース層のエミッタ側の一部をInGaAsにより形成することにより、エミッタ・ベースヘテロ界面とpn接合界面のずれを抑制することができる。

なお、Inを含む層の厚さは転位を発生する臨界厚さ以下にすることにより、エミッタ・ベース接合界面での結晶欠陥の生成を妨げることができる。

なお、本発明は上述した実施例に限定されるものではない。例えば、ヘテロバイポーラトラ

ンジスタ、pチャネルHEMT以外にも、p型GaAs, GaAlAs, AlAsを含む半導体レーザ、ホットエレクトロントランジスタ等、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、各種半導体素子の製造に適用することができる。

[発明の効果]

以上詳述したように本発明によれば、MOCVD法で化合物半導体を成長する際に、

[V族供給量]/[Ⅲ族供給量]のモル比を小さくしてV族供給律速成長させることにより、新たなドーパント材料を用いることなく、高キャリア濃度($1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)のp型GaAs, GaAlAs等を成長することができる。従って、装置に掛かる負担の増大や成長速度の低下等を招くことなく、MOCVD法により成長薄膜にCを高濃度に且つ制御性良くドーピングすることができ、高キャリア濃度のp型GaAs, GaAlAsを使う半導体素子の実現に有効である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例方法に使用したMOCVD装置を示す概略構成図、第2図乃至第8図はそれぞれ上記実施例方法を説明するためのもので、第2図は成長温度と正孔濃度との関係を示す特性図、第3図は成長温度と成長速度との関係を示す特性図、第4図はモル比と正孔濃度との関係を示す特性図、第5図は成長温度とモル比との関係における成長薄膜の表面状態を示す特性図、第6図乃至第8図はそれぞれ素子構造を示す断面図である。

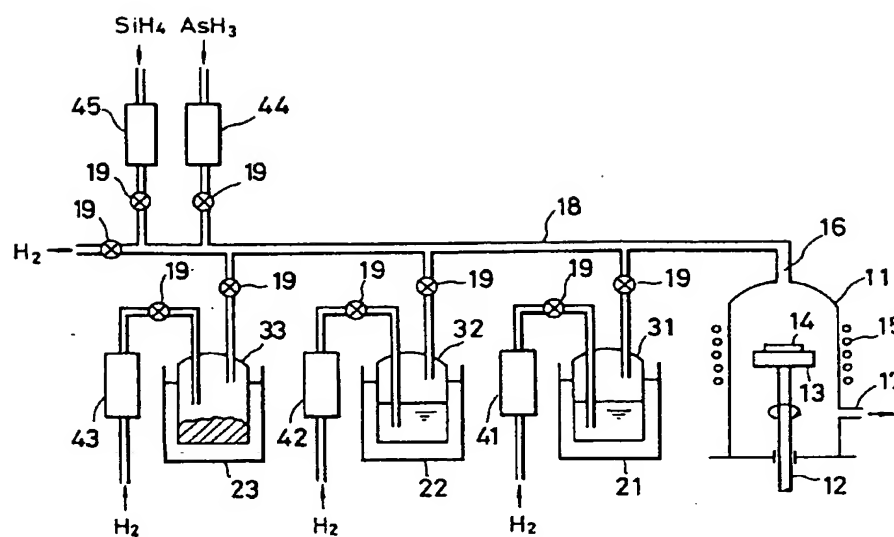
- 11…反応容器、
- 12…回転軸、
- 13…サセプタ、
- 14…単結晶GaAs基板、
- 15…高周波コイル、
- 16…ガス導入口、
- 17…ガス排気口、
- 18…ガスライン、
- 19…バルブ、

21, ~, 23…恒温層、

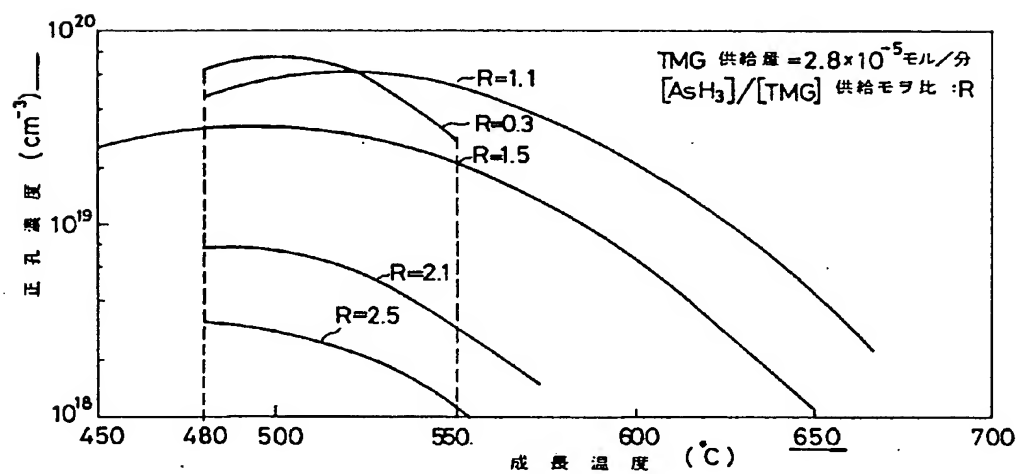
31, ~, 33…バブラ、

41, ~, 45…マスフローコントローラ。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦

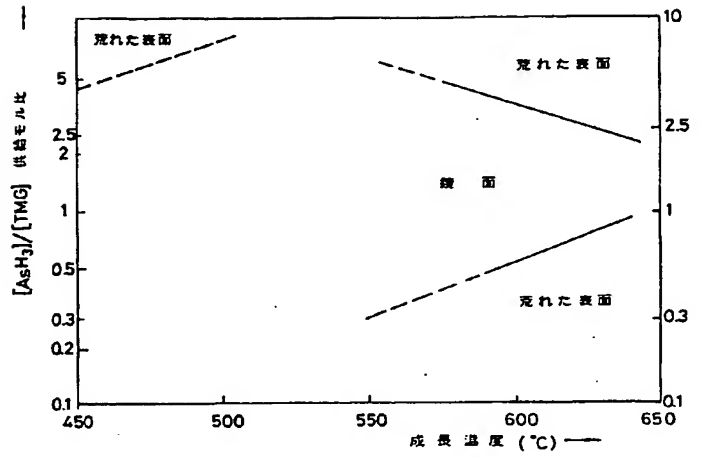
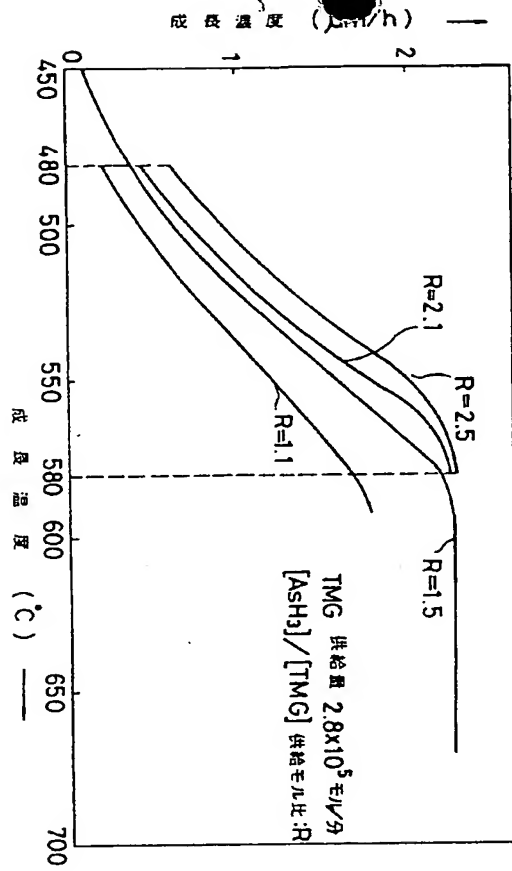


第 1 図

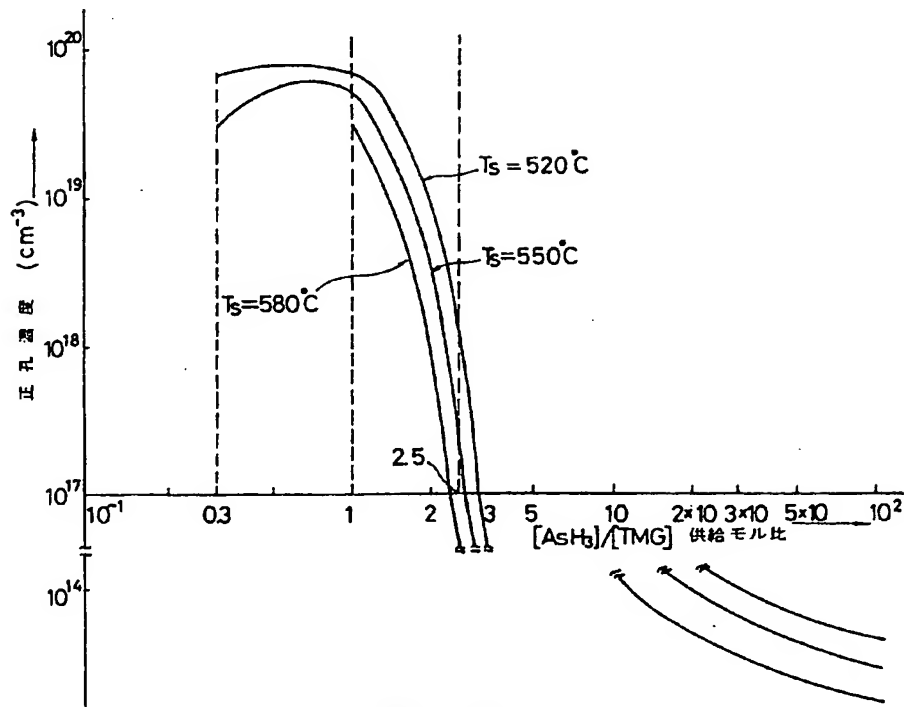


第 2 図

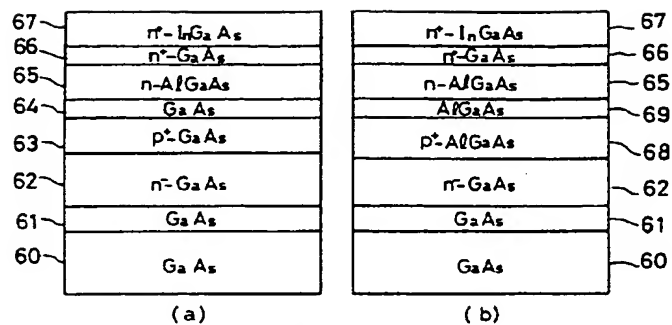
第3図



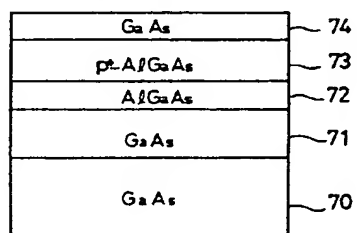
第5図



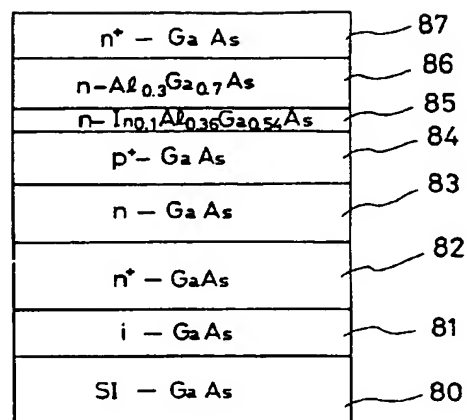
第4図



第 6 図



第 7 図



第 8 図